

103年公務人員特種考試司法人員、法務部調查局調查人員、國家安全局國家安全情報人員、海岸巡防人員及移民行政人員考試試題

代號：20760 全四頁
第一頁

考試別：調查人員
等別：三等考試
類科組：化學鑑識組
科目：儀器分析
考試時間：2小時

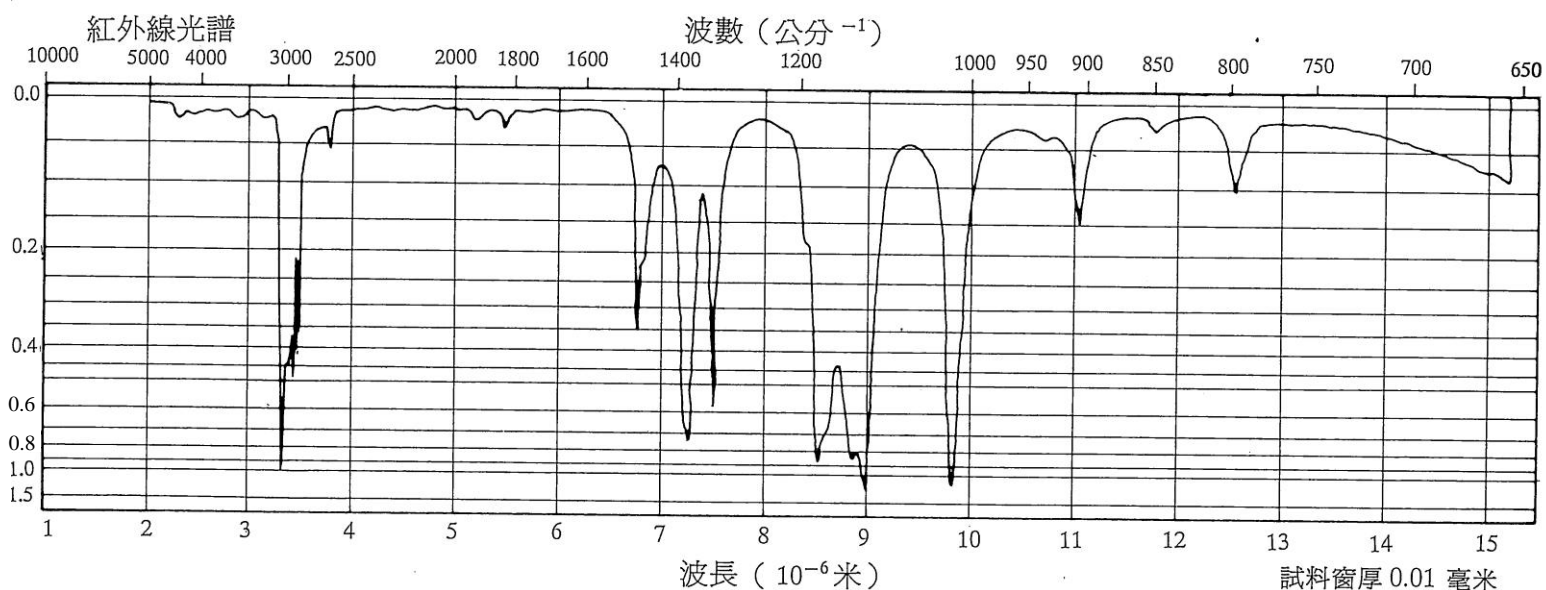
座號：_____

※注意：(一)可以使用電子計算器，試題作答須詳列解答過程。

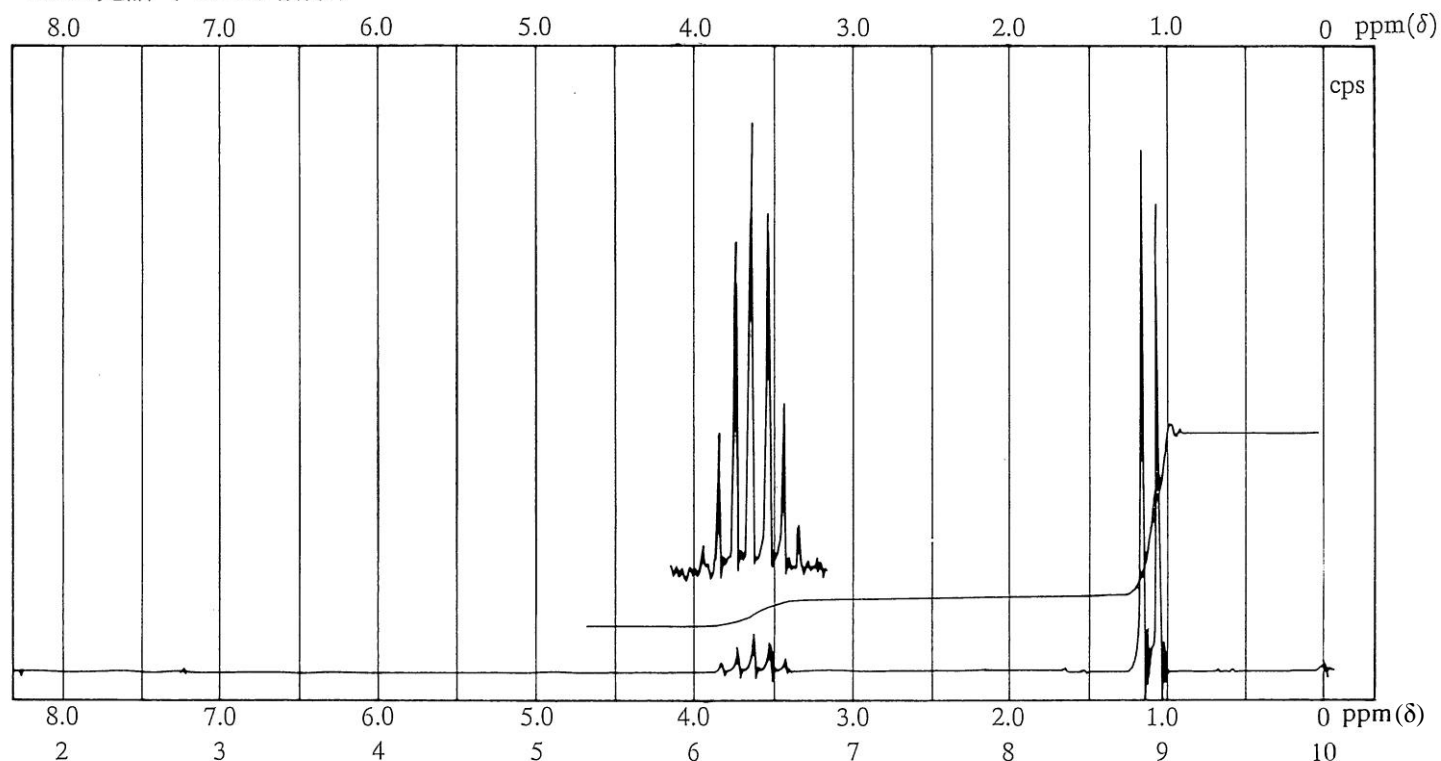
(二)不必抄題，作答時請將試題題號及答案依照順序寫在試卷上，於本試題上作答者，不予計分。

一、(一)水的基本振動頻率 (fundamental vibrational frequency) 發生在 1640 cm^{-1} 。若以波長為 514.5 nm 之氬離子鐳射為光源，試求算該運動峰在拉曼光譜 (Raman spectrum) 上被觀測到的絕對波長 (以奈米 nm 為單位)。(10分)

(二)未知物分子量及分子式分別為 102 g/mol 及 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ 。其紅外線光譜和氫質子核磁共振光譜如下圖所示。試推定其結構式，並詳述推論過程。(15分)



NMR光譜 (CDCl₃ 溶劑)



(請接第二頁)

103年公務人員特種考試司法人員、法務部調查局調查人員、國家安全局國家安全情報人員、海岸巡防人員及移民行政人員考試試題

代號：20760 全四頁
第二頁

考試別：調查人員
等別：三等考試
類科組：化學鑑識組
科目：儀器分析

二、為估計一個複雜形狀的大型儲槽之體積，茲採用同位素稀釋法 (isotopic dilution method)，並配合使用稀土金屬鎳 Lu (lutetium) 的可溶性鹽。此元素的原子量 $M = 174.97 \text{ g/mol}$ ，它有兩種穩定的同位素 ^{175}Lu (97.4%) 及 ^{176}Lu (2.6%)。相關步驟如下：在儲槽裝滿水以後，將 2 克含 6 分子結晶水的三氯化鎳 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (式量為 389.42 g/mol) 加入儲槽內。

(一) 導入儲槽的元素鎳 Lu，其質量 X 為若干？(5 分)

攪拌至鎳鹽充分混合後，自儲槽取出 1 升的樣品溶液。其後，將 20 微克 (μg) 的 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (以純的同位素 ^{176}Lu 所製備) 加入上述 1 升的樣品溶液中。

($^{176}\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之式量為 390.4 g/mol ； ^{176}Lu 的原子量為 175.94 g/mol)

(二) 計算添加至樣品中的 ^{176}Lu 的重量 (以微克為單位表之)。(5 分)

(三) 以傳統的方法測量後，吾人發現這兩種同位素的莫耳組成分別為 $^{176}\text{Lu} = 90.0\%$ ，及 $^{175}\text{Lu} = 10.0\%$ 。請問那一種類的儀器最適合測量同位素的比值？(5 分)

(四) 討論本實驗中選用元素鎳 Lu 的理由。(5 分)

提示：與本題相關的天然同位素之相對含量如下：

同位素	%	同位素	%	同位素	%
170 Er	14.9	Yb	3.05		
171		Yb	14.3		
172		Yb	21.9		
173		Yb	16.12		
174		Yb	31.8	Hf	0.162
175 Lu	97.41				
176 Lu	2.59	Yb	12.7	Hf	5.206
177				Hf	18.606
178				Hf	27.297
179				Hf	13.629
180 Ta	0.012	W	0.13	Hf	35.100

(五) 試計算儲槽的體積。(5 分)

(請接第三頁)

103年公務人員特種考試司法人員、法務部調查局調查人員、國家安全局國家安全情報人員、海岸巡防人員及移民行政人員考試試題

代號：20760 全四頁
第三頁

考試別：調查人員
等別：三等考試
類科組：化學鑑識組
科目：儀器分析

三、當今的高效能液相層析儀（HPLC）可使用內徑（ID）為 300 微米（ μm ）的分離柱，其建議操作的最適體積流率為 4 微升/分鐘（ $\mu\text{L}/\text{min}$ ）。

(一)試以簡單的計算，證明此一體積流率（flow rate），與相同類型、具標準直（內）徑 4.6 mm、及建議操作之體積流率為 1 毫升/分鐘（ mL/min ）的分離柱，兩者均具有相同的線速率（linear speed, cm/min ）。（5 分）

如右的層析圖，為直徑（ID）300 微米、長度 25 公分的狹窄分離柱（ $300\ \mu\text{m} \times 25\ \text{cm}$ ），其分離出 16 種多環類芳香族碳氫化合物（PAH）的實例。圖中的箭頭顯示，此一 HPLC 分離程序的純溶劑滯留時間（ t_M , hold-up time）為 4 min，第 1 個信號峰及第 16 個信號峰分別出現在 13 min 及 48 min。

(二)被分離出的 16 種化合物中，對固定相有最大親和力者，其滯留體積（retention volume）為何？（以毫升 mL 表之）（5 分）

(三)在(二)中，該化合物的滯留因子（retention factor）為何？（5 分）

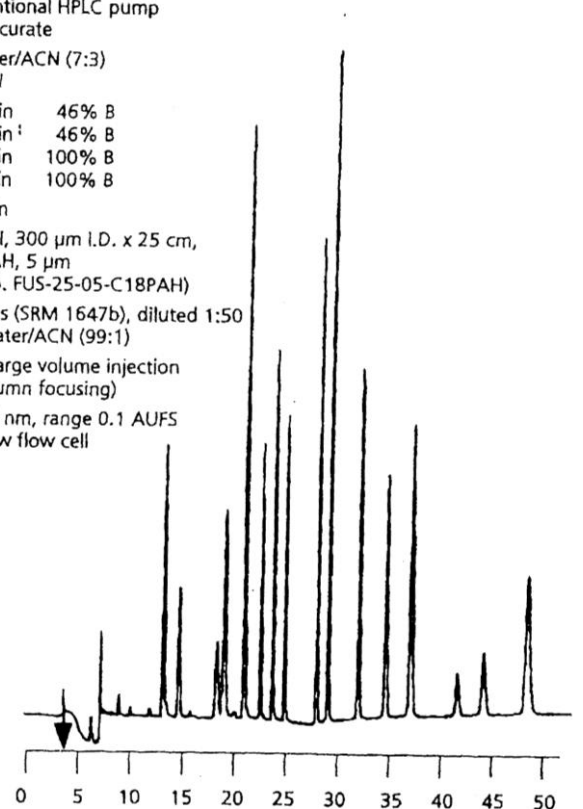
對某一實驗所選用的兩支分離柱，均充填相同的固定相。其中一支分離柱的內徑為 4.6 mm，另一支則為 300 μm ，而兩分離柱具相同的長度及相同的充填速率（ V_S/V_M ），其中 V_S 及 V_M 分別為分離柱內的固定相及流動相的體積。茲擬先後使用這兩個分離柱進行相同的層析實驗，並在與上述各自建議的操作體積流率之相同條件下進行。等量的相同化合物，亦先後注入至這兩支分離柱中。

(四)當由其中一支分離柱更換至另一支分離柱後，化合物的滯留體積（或溶提體積 elution volume）是否會改變？試述之。（5 分）

(五)在兩個實驗間，如果偵檢器的感度未做調整，試問相對應的溶提信號峰（elution peaks）的強度，是否會不同？試述之。（5 分）

Separation of PAHs (SRM 1647)

pump conventional HPLC pump with Accurate
mobile phase A) water/ACN (7:3)
B) ACN
gradient 0 min 46% B
12 min 46% B
20 min 100% B
50 min 100% B
flow rate 4 $\mu\text{L}/\text{min}$
column Fusica II, 300 μm I.D. x 25 cm,
C18 PAH, 5 μm
(cat. no. FUS-25-05-C18PAH)
sample 16 PAHs (SRM 1647b), diluted 1:50
with water/ACN (99:1)
injection 10 μL large volume injection
(on-column focusing)
detection UV 254 nm, range 0.1 AUFS
U-Z View flow cell



(請接第四頁)

103年公務人員特種考試司法人員、法務部調查局調查人員、國家安全局國家安全情報人員、海岸巡防人員及移民行政人員考試試題

代號：20760 全四頁
第四頁

考試別：調查人員
等別：三等考試
類科組：化學鑑識組
科目：儀器分析

四、(一)凝膠滲透層析術 (Gel permeation chromatography) 可用來分離四個不同分子量之聚苯乙烯高分子標準品的混合物：9200, 76000, 1.1×10^6 及 3×10^6 克/莫耳。有下列三支管柱可供使用。這些管柱已預充填凝膠 (gel)，其分離的範圍如下：

A：70000 至 4×10^5 克/莫耳

B： 10^5 至 1.2×10^6 克/莫耳

C： 10^6 至 4×10^6 克/莫耳

如果可以允許將上述的兩個管柱首尾串連，如何在單一的分離操作中將這四個高分子樣品分離？(15分)

(二)對於下列三個層析技巧，那個專有術語最能分別表示待測物與固定相間的交互作用？(請配對)(10分)

1. 逆相 (reverse phase)

a. 親水性 (hydrophilicity)

2. 離子層析術 (ionic chromatography)

b. 疏水性 (hydrophobicity)

3. 正相 (normal phase)

c. 質子化/游離化 (protonation/ionization)